

(19) Országkód:

HU



MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

**SZABADALMI  
LEÍRÁS**  
SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(22) Bejelentés napja: 1987.07.02. (21) 2999/87

(40) Közzététel napja: 1989.01.30.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma  
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.03.28.

(11) Lajstromszám:

199904 B

(51) Int. C<sup>3</sup>

C 22 C 35/00

C 22 C 19/07

H 01 F 1/00

(72) Feltalálók:

dr. Horváth Mária,  
dr. Sipka Károly,  
dr. Pataki Balázs,  
Budapest, HU

(73) Szabadalmaz:

Vasipari Kutató és Fejlesztő Vállalat,  
Budapest, HU

(54) Eljárás javított minőségű ritka földfém-kobalt alapú ötvözetporok  
előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás során, amikor az alapanyagot védőatmoszférában megolvastjuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük, végül 3-4  $\mu$ m szemcseméretű porrá őröljük, a találmány szerint az alapanyaghoz mikroötvözőként vanádiumot és magnéziumot adunk, együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvastított ötvözetet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben olyan lapos kokillába öntjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm. A mikroötvözőket célszerűen összesen legfeljebb 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk és az olvadáskor a kokillába 10-20 mm vastagságú rétegben öntjük. Kokillaként lehet öntőtrávszepeit alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20-40 mm. Adott esetben alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvözetet is fel lehet használni.

A leírás terjedelme: 4 oldal, 6 ábra nélkül

HU 199904 B

BEST AVAILABLE COPY

A találmány tárgya eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvözetporok előállítására, elsősorban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvasszjuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük és 3–4 µm szemcse nagyságú porrá őröljük.

Ismeretes, hogy a ritkaföldfém-kobalt alapú mágnesek összetételét a  $RfCo_5$ , illetve  $Rf_2Co_{17}$  képlettel lehet kifejezni, ahol Rf a ritkaföldfémek vagy ritkaföldfémek (Sm, Pr, Ce, Nd) jelölje. Az ilyen mágneseket porkohászati úton állítják elő, ahol a kiinduló ötvözetporral szemben szigorú követelményeket támasztanak a kedvező mágneses tulajdonságok érdekében. Nevezetesen: fontos a kémiai összetétel betartása, a homogén mikrostruktúra és az alacsony oxigéntartalom, valamint az egyenletes, 3–4 µm körüli szemcsestruktúra.

A ritkaföldfém-kobalt mágneseket általában hagyományos porkohászati technológiával állítják elő. Ez a technológia sajtolásból, zsugorításból és temperálásból áll. Az irányított anizotróp mágnesek gyártásánál az ötvözetpor 3980 kA/m-es erősségű mágneses térben irányítják, majd  $2-6 \cdot 10^2$  Pa/cm<sup>2</sup> fajlagos nyomással kész formára sajtolják. A zsugorítás 1080–1150 °C-on, a temperálás 850–950 °C-on nagy tisztaságú védőatmoszférában (argonban vagy hidrogénben) történik. A mágnes végleges formáját köszörüléssel, szételével adják meg.

A kiinduló ötvözetporot vagy kalciothermikus redukcióval állítják elő fémoxidok és kalcium együttes izsításával vagy fémekből olvasztással és ezt követő porítással (Herget, "Goldschmidt informiert" Nr. 35, /1975/, Velicescu: Development and Production of rare earth-cobalt permanent magnet alloys, VI. Int. Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets and their Application, Vienne, 1982. 341-355p).

A kalciothermikus redukcióval történő ötvözetpor gyártás előnye a pontos kémiai összetétel és a homogén mikrostruktúra. Hátránya viszont, hogy a gyártás költséges és főként a viszonylag nagy (0,2–0,5%) oxigéntartalom, ami a mágneses tulajdonságokat jelentősen rontja. A GB 1 350 318 sz. Szabadalmi leírás (4. oldal, 100. sor) szerint például 0,5% oxigéntartalom az a kritikus határ, amin belül még a porokból megfelelő mágneses tulajdonságú mágnesek készíthetők. Optimálisnak azonban a rendkívül alacsony, legkisebb 0,012% a.iti oxigén tartalom tekinthető.

A kalciothermikus reakcióval gyártott anyaggal ilyen értékeket nyilvánvalóan nem lehet elérni, főként mert a ritkaföldfémek már szobahőmérsékleten is könnyen oxidálódnak. Ennek következtében a kalciothermikus ötvözetporokkal az elméletileg elérhető 1,07 tesla permanens indukció helyett csupán 0,8–0,98 tesla érhető el, a polarizációs vagy belső koercitív erőnek pedig csupán 5–15%-t lehet biztosítani az elméleti maximumhoz képest. Mindez azt jelenti, hogy a mágnes energia szorzata 146–176 kJ/m<sup>3</sup>, míg az elméletihez közeli, alacsony oxigéntartalmú

mágnes energia szorzata 228 kJ/m<sup>3</sup>.

A kalciothermikus porokból előállított Sm-Co<sub>2</sub> mágnesek legfontosabb paramétereit tehát a következők:

$$(BH)_{\max} = 146-176 \text{ kJ/m}^3$$

$$B_r = 0,85-0,9 \text{ T}$$

$$B^H_c = 640-720 \text{ kA/m}$$

Mintegy ezek az értékek nem túlságosan kedvezőek, kézenfekvőnek látszott, hogy hagyományos kohászati ötvözzel állítsák elő a szükséges ötvözetporokat. Meglepő módon azonban ez sem vezetett kielégítő eredményre, miután az így előállított ötvözetek kristallit mérete jelentősen meghaladta a 3–4 µm nagyságot, így a porok szemcsei interkristallin törési felületekkel rendelkeztek. Ily módon tehát ideális, egyenletes kristallitokból álló, könnyen porítható és szegregációktól mentes ötvözetet eddig nem sikerült előállítani (Velicescu: Development and Production of ... VI. Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt PM, 1982. Vienne, 343. p).

További hátrányként jelentkezett, hogy az ilyen interkristallin törési felületekkel rendelkező porok zsugorítását a szokásos (a fentiekben megadott) hőmérséklettartományál 30–60 °C-al magasabb hőmérsékleten kellett végezni, ami durvakristályosodáshoz és ezáltal a mágneses tulajdonságok romlásához vezetett.

A ritkaföldfém-kobalt alapú ötvözetporok hagyományos kohászati úton történő előállítása tehát nem váltotta be a hozzáírt reményeket.

A jelen találmánnyal ezért olyan eljárás kidolgozása volt a célunk, amely lehetővé teszi az ilyen ötvözetporok hagyományos kohászati úton és a kalciothermikus redukcióval előállított porokénál jobb minőségű termék előállítását.

A kitűzött feladatot a találmány szerint úgy oldottuk meg, hogy az eljárás során, amikor az alapanyagot védőatmoszférában megolvasszjuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük, végül 3–4 µm szemcse nagyságú porrá őröljük, a találmány szerint az alapanyaghoz mikroötvözként vanádiumot és magnéziumot adunk, együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvastott ötvözetet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben olyan lapos kokillába öntjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm.

Az eljárás során a mikroötvözként célszerűen összesen legfeljebb 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk és az olvadékat a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegben öntjük. Kokillaként lehet öntővas lepsz alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20–40 mm.

Adott esetben alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvözetet is fel lehet használni.

Találmányunk alapja elsősorban az a felismerés, hogy mikroötvözként alkalmazásával és kellően nagy hűtési sebesség biztosításával egyenletes apró kristallitokból álló, azonosan orientált, hibátlan és egy domén méretű kristallitokból álló ötvözetpor állítható elő kohászati módszerekkel is. A nagy hűtési sebességet az anyagnak vékony rétegben vastagfalú kokillába történő öntésével lehet biztosítani.

BEST AVAILABLE COPY

A találmány szerinti eljárás során a fémek ötvöztetését vákuumindukciós olvasztókemencében végezzük.

A mágnesötvöztet előállításához 50 kg-os vákuumindukciós kemencére van szükség döngölt dolomit vagy nagy MgO tartalmú téglével. A kemence fűtőtekercsének szigeteltnek kell lennie, mivel a ritkaföldfémek párolgása miatt a hideg helyeken lecsapódó fémgőzök a tekercsben zárlatot hozhatnak létre.

Betétanyagként alkalmazott fémtiszta lemezes vagy darabos kobaltot és legfeljebb 200 mm-es méretű ritkaföldfém dotecs felületi darabolás előtt drótkéfével fémtiszta kizsájtjuk. Zsír és olajnyomokat perklórén-sav marattal távolítjuk el. A ritkaföldfémek vágását vízmentesen, védőszemüvegben kell végezni.

Az ily módon előkészített kobalt és ritkaföldfém darabokat jól összekeverve helyezzük a hideg téglébe. A kemence vákuumozása után 99,99%-os argon védőatmoszférában 500–800 mbar nyomáson végezzük a beolvadtást. Öntés előtt a betét hőmérsékletét 10–20 °C-al emeljük az olvadáspont fölé.

Az oxigéntartalom alacsony szinten tartása érdekében az adag beolvadtását viszonylag gyorsan: 10–30 perc alatt végezzük.

A mikroötvözők nemcsak az alacsony (kb. 0,01%) oxigéntartalmat biztosítják, hanem az egyenletes, kisméretű, azonosan orientált kristályitokból álló szövetszerkezetet is.

A fenti mikroötvözők segítségével előállított ötvöztetőporból készült mágnesek jellemzői mindezek hatására lényegesen felülmúlják az eddigi mágnesek jellemzőit.

A találmány további részleteit kiviteli példák segítségével ismertetjük.

### 1. Példa

Mágnesanyag előállításához fém szamáriumot és kobaltot 37,3% arányban vákuum-indukciós kemencébe argon védőatmoszférában megolvadtítottunk. Mikroötvözőként 0,0025 tömeg% vanádiumot és 0,0025 tömeg% magnéziumot alkalmaztunk, összesen 0,005 tömeg% mennyiségben.

Az adag beolvadtását 15 perc alatt, az öntést 10–20 °C-al az olvadáspontnál magasabb hőmérsékletre végeztük. Kokillaként 40 mm falvastagságú öntővas tepsit használtunk, amelybe az anyagot 10 mm vastag rétegben öntöttük. Az dotecs oxigéntartalma reakció után alacsony, 0,006 tömeg% lett.

Az öntést eldőlő pótlás történ, majd dezintegrátorban és Jet malomban 3–4 µm-os szemcse nagyságra őröltük. A porból 4,10<sup>4</sup> Pa/cm<sup>2</sup> fajlagos nyomással tömböket sajtoltunk, amelyeket 1100 °C-on 2 óráig hőntartással zuhogítottunk és 890 °C-on 14 óráig temperáltuk.

Az így nyert mágnes jellemzői a következők lettek:

$$\begin{aligned} (BH)_{\max} &= 216 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 1 \text{ T} \\ B^H_c &= 800 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

### 2. Példa

Az 1. példában leírt összetételű mágnes mikroötvözők nélkül készítettük el.

A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, a zuhogítást azonban 1120 °C hőmérsékletre kellett végezni, mert a por szemcséi nagyobbak voltak, mint egy domain, így interkristallin törési felületek jöttek létre. Az oxigéntartalom 0,3 tömeg% volt.

Az így nyert mágnes jellemzői a következők lettek:

$$\begin{aligned} (BH)_{\max} &= 146 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 0,85 \text{ T} \\ B^H_c &= 640 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Látható, hogy ebben az esetben a mágneses értékek lényegesen kedvezőtlenebbek, mint az 1. példa szerint.

### 3. Példa

Az 1. példában leírt összetételű ötvöztet 0,2 tömeg% Mg és 0,2 tömeg% V mikroötvözőkkel készítettük el. A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, attól eltekintve, hogy az alapanyag 10%-át gyártási hulladékból állítottuk össze és 25 mm falvastagságú kokillát használtunk. Az öntött réteg vastagsága 20 mm volt. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{\max} &= 176 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 0,9 \text{ T} \\ B^H_c &= 720 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Látható, hogy az eredmények kedvezőbbek a mikroötvözők nélküli, a 2. példában bemutatott adatoknál, de nem érik el az 1. példában elért értéket.

### 4. Példa

A (Sm<sub>0,45</sub>Pr<sub>0,55</sub>)Co<sub>2</sub> összetételű adag előállításához 12 tömeg% Pr, 23,9 tömeg% Sm-t és a maradékban kobaltot használtunk. Mikroötvözőként 0,0025 tömeg% V és 0,0025 tömeg% Mg-t alkalmaztunk. A technológia azonos volt az 1. példában leírtakkal. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned} (BH)_{\max} &= 200 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 1 \text{ T} \\ B^H_c &= 760 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

A bemutatott példákban látható, hogy a találmány szerinti eljárással készített mágnesek jellemzői lényegesen kedvezőbbek a kalkotermikus eljárással készült porból nyerhető mágnesekénél és megközelítik az elméletileg elérhető értéket. Az eljárás ugyanakkor egyszerűbb a hagyományos megoldásnál, nem igényel különleges berendezéseket és költséges technológiai lépéseket.

### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvöztetőporok előállítására, elsősorban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvadtítottuk és kokillába öntjük, majd ledűljük és

BEST AVAILABLE COPY

3–4  $\mu$ m szemcse nagyságú porrá őröljük, *azzal jellemezve*, hogy az alapanyaghoz mikroörvözőként V-ot és Mg-ot adunk együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvasztott ötvözeteket legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben legalább 20 mm felvastagságú lapos kokillába öntjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mikroörvözőket összesen 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az olvadékat a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegben öntjük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 20–40 mm felvastagságú kokillát alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kokillaként öntöttvas tepsit alkalmazunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alapanyag megolvasztását 10–30 perc alatt végezzük.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvözetet alkalmazunk.